

رفتار عامل جفت کننده سیلان با عملکردهای مختلف در تقویت ترکیبات لاستیک طبیعی پر شده با سیلیس و کربن بلک

هاجر صاحب الزمانی

کارشناس واحد تحقیق و توسعه شرکت لاستیک سبلان رازی

sahebalzamani@yahoo.com

چکیده: در این پژوهش، از لاستیک طبیعی به عنوان ماتریس و سیلیس و کربن بلک به عنوان پرکننده و برای تنظیم شبکه اتصال عرضی استفاده شده است. در این پژوهش، تأثیر میزان متغیر عامل جفت کننده (TESPT) بر خواص ولکانیزاسیون و مکانیکی کامپاندهای لاستیکی حاوی دو نوع پرکننده رایج صنعت تایر — کربن بلک و سیلیکا — مورد بررسی قرار گرفت. از لاستیک طبیعی (NR) به عنوان ماتریس پلیمری استفاده شد و میزان TESPT در هر دو سیستم پرکننده‌ای به صورت سیستماتیک تغییر یافت. آزمایش‌ها با تغییر غلظت TESPT در دو سیستم پرکننده‌ای انجام شد تا تأثیر آن بر شاخص سرعت پخت (cure rate index)، پارامتر Reinforcement و چگالی پیوندهای عرضی (Crosslink density) و مقاومت برگشت پذیری کامپاند ارزیابی شود. این اثرات ناشی از نقش دوگانه TESPT به عنوان عامل جفت کننده سیلیکا-پلیمر و مشارکت کننده در شبکه ولکانیزاسیون است. یافته‌های این مطالعه برای طراحی فرمولاسیون‌های بهینه در تولید تایرهای مدرن، به ویژه تایرهای مقاومت غلظتی پایین، اهمیت فنی و صنعتی قابل توجهی دارد.

واژه‌های کلیدی: سیلیس، کربن بلک، شاخص سرعت پخت، چگالی پیوند عرضی

مقدمه

در سال‌های اخیر، تقاضا برای تایرهایی با مصرف سوخت کمتر، چسبندگی بهتر روی سطوح مرطوب و عمر طولانی‌تر، منجر به توسعه فرمولاسیون‌های پیشرفته لاستیکی مبتنی بر پرکننده‌های فعال مانند سیلیکا و کربن بلک شده است. لاستیک طبیعی (NR) به دلیل خواص مکانیکی عالی، همچنان به عنوان یکی از مهم‌ترین ماتریس‌های پلیمری در صنعت تایر مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، چالش اصلی در استفاده از سیلیکا به عنوان پرکننده، تمایل آن به تشکیل آگلومره و تعامل ضعیف با ماتریس غیرقطبی NR است که منجر به کاهش کارایی تقویت و اختلال در فرایند ولکانیزاسیون می‌شود. برای رفع این مشکل، عوامل جفت کننده سیلانی مانند TESPT به طور گسترده‌ای به کار گرفته می‌شوند که هم سازگاری سطحی پرکننده و پلیمر را بهبود می‌بخشند و هم در تشکیل شبکه اتصال عرضی نقش دوگانه ایفا می‌کنند. در مقابل، کربن بلک به دلیل ساختار سطحی غیرقطبی، بدون نیاز به عامل جفت کننده، تعامل مؤثری با NR برقرار می‌کند. با این وجود، تأثیر افزودن TESPT به سیستم‌های کربن بلک هنوز به طور کامل درک نشده و ممکن است بر سینتیک پخت و خواص نهایی تأثیرگذار باشد. این پژوهش با هدف بررسی سیستماتیک تأثیر غلظت متغیر TESPT بر رفتار ولکانیزاسیون و خواص مکانیکی در دو سیستم پرکننده‌ای سیلیکا و کربن بلک طراحی شده است. پارامترهای کلیدی مانند شاخص سرعت پخت (CRI)، پارامتر Reinforcement و چگالی پیوندهای عرضی به عنوان شاخص‌های اصلی عملکرد ماده مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. درک این روابط می‌تواند به بهینه‌سازی فرمولاسیون‌های تایر، به ویژه در تولید تایرهای مقاومت غلظتی پایین (Green Tires)، کمک شایانی کند. این مطالعه همچنین بینشی جامع درباره نقش دوگانه TESPT به عنوان عامل جفت کننده و مشارکت کننده در شبکه ولکانیزاسیون ارائه می‌دهد. این مطالعه با هدف بررسی تأثیر غلظت متغیر TESPT بر رفتار ولکانیزاسیون و خواص مکانیکی در دو سیستم پرکننده‌ای سیلیکا و کربن بلک طراحی شده است. در نهایت، رابطه بین میزان TESPT، شاخص سرعت پخت، چگالی پیوندهای عرضی و پارامترهای تقویتی به صورت سیستماتیک مورد تحلیل قرار گرفته است.

بخش تجربی

روش آزمایشگاهی:

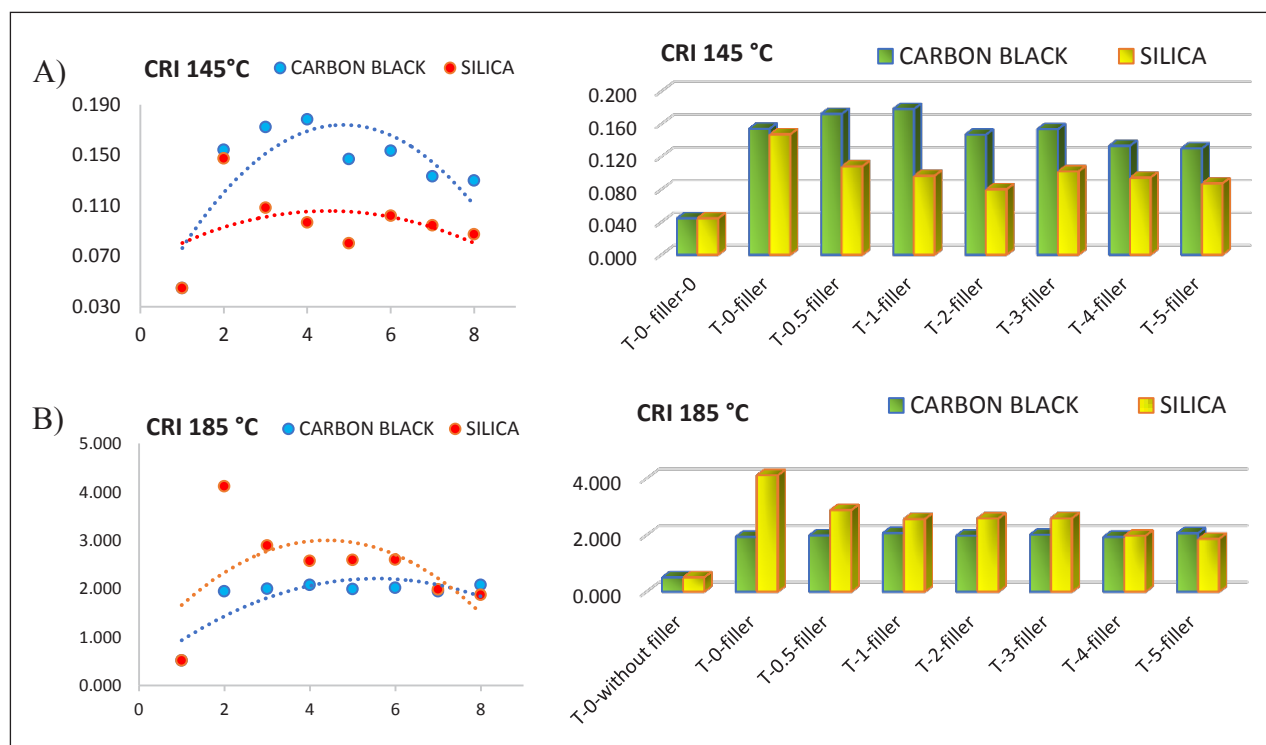
جدول ۱ فرمولاسیون‌های ترکیب پر شده با سیلیس و کربن بلک با ماتریکس پلیمری لاستیک طبیعی را نشان می‌دهد. مقدار سیلیس و کربن بلک ثابت و در هر کدام از کامپاندها به تفکیک ۵۰ پارت بود و مقدار عامل اتصال دهنده (TESPT) متغیر بین ۱ تا ۵ پارت استفاده شد. تمام کامپاندها از سیستم ولکانیزاسیون گوگردی Semi-EV با شتاب دهنده CBS استفاده شد. تمام مخلوط‌های لاستیکی در یک میکسر آزمایشگاهی بنبوری (با ظرفیت ۲۵۰۰ سانتی متر مکعب) با شرایط اختلاط زیر تهیه شدند و توسط رول‌های غلظتی به صورت ورقه‌های با ضخامت ۰.۷ جمع‌آوری شد. عامل پخت روز بعد در رول‌های غلظتی اضافه شدند. مخلوط کردن در رول‌های غلظتی حدود ۷ دقیقه طول کشید. ترکیب مخلوط نهایی ورق زده، خنک و در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی پخت:

بخشی از توانایی تقویت‌کنندگی یک پرکننده در یک کامپوزیت لاستیکی به دلیل تأثیر پرکننده‌ها بر ویژگی‌های پخت است. همچنین، از دیدگاه مکانیکی، گرانیروی مونی و حداقل گشتاور (ML) معیارهای بسیار خوبی برای درجه برهمکنش‌های پرکننده-پرکننده و پرکننده-پلیمر هستند. آن‌ها همچنین ممکن است تأثیر احتمالی ناشی از پیوند عرضی زودرس، تجمع مجدد پرکننده و کوتاه شدن طول زنجیره پلیمری به دلیل نیروی برشی را منعکس کنند. می‌توان از نتایج رنومتر میزان شاخص سرعت پخت را محاسبه کرد. ویژگی‌های پخت حداکثر گشتاور: S'_{max} ، حداقل گشتاور: S'_{min} ، اختلاف بین حداکثر و حداقل گشتاور: ΔS ، زمان پخت: T_{S_2} ، زمان پخت بهینه T_{90} : (زمان لازم برای رسیدن گشتاور به ۹۰٪ حداکثر گشتاور) ترکیبات لاستیکی از منحنی‌های پخت یک رنومتر قالب متحرک (MDR)، در دماهای پخت مختلف اندازه‌گیری شد.

در شکل (۱)، نمودارها و منحنی‌های مربوطه آورده شده است.



شکل ۱- نتایج CRI از داده‌های رئومتر در دماهای مختلف و پرکننده‌های سیلیکا و کربن بلک (A) ۱۴۵ °C و (B) ۱۸۵ °C

است که مستقل از سیستم پخت بوده و ارتباط نزدیکی با مورفولوژی پرکننده در ترکیب دارد. با افزایش میزان TESPT در کامپاند با پرکنندگی کربن بلک پارامتر روند کاهشی دارد درحالی‌که با افزایش میزان TESPT در کامپاندهای سیلیس دار روند افزایشی است.

هم‌چنین براساس داده‌ها و نمودارهای شکل (۲) در هر دو سیستم (کربن بلک و سیلیکا)، با افزایش دما از ۱۴۵ °C به ۱۸۵ °C، پارامتر Reinforcement به‌دلیل خاصیت ری‌ولکانش لاستیک طبیعی کاهش است. اما کاهش در سیستم سیلیکا کمتر است، به‌دلیل این‌که پیوندهای سیلیکا-لاستیک پایداری حرارتی بالاتری دارند. سیلیکا شبکه فیزیکی-شیمیایی مستقلی ایجاد می‌کند که حتی پس از شکست پیوندهای سولفوری، بخشی از سفتی را حفظ می‌کند.

براساس نتایج پارامترهای Reinforcement، واضح است که کوپلاژ کننده‌ها، برهمکنش پرکننده-پرکننده را برای ترکیبات NR پرشده با سیلیس کاهش می‌دهند، که نشان می‌دهد آن‌ها می‌توانند به‌طور مؤثر سطح آب‌دوست را به سطح سیلیس آب‌گریزتر تبدیل کنند تا سازگاری بهتری بین سیلیس و NR فراهم شود. TESPT دارای عملکردهای گوگردی هستند که می‌توانند در طول اختلاط در دمای بالا پیوندهای عرضی ایجاد کنند و از این‌رو به‌شدت بر گرانروی ترکیب، پراکندگی سیلیس و برهمکنش پرکننده-پرکننده تأثیر می‌گذارند، همان‌طور که به‌ترتیب در شکل ۳ نشان داده‌شده است. گوگرد آزادشده از TESPT می‌تواند در طول مرحله اختلاط، کامپاند با پیوندهای عرضی کم تولید کند [۱ تا ۳]. این مشارکت‌های شبکه‌ای منجر به پایداری بهتر توده‌های سیلیس پراکنده می‌شوند، زیرا پیوندهای شیمیایی، تحرک سیلیس را در ماتریس لاستیک محدود می‌کند و از این‌رو، تجمع مجدد سیلیس را سرکوب می‌کنند. بخش گوگرد موجود در سیلان‌ها، کمک بیشتری به بهبود پایداری پراکندگی سیلیس سیستم‌های کامپاندی پرشده با سیلیس می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از ارگانوسیلان‌های دوعاملی برای ترکیبات پرشده با سیلیس ضروری است.

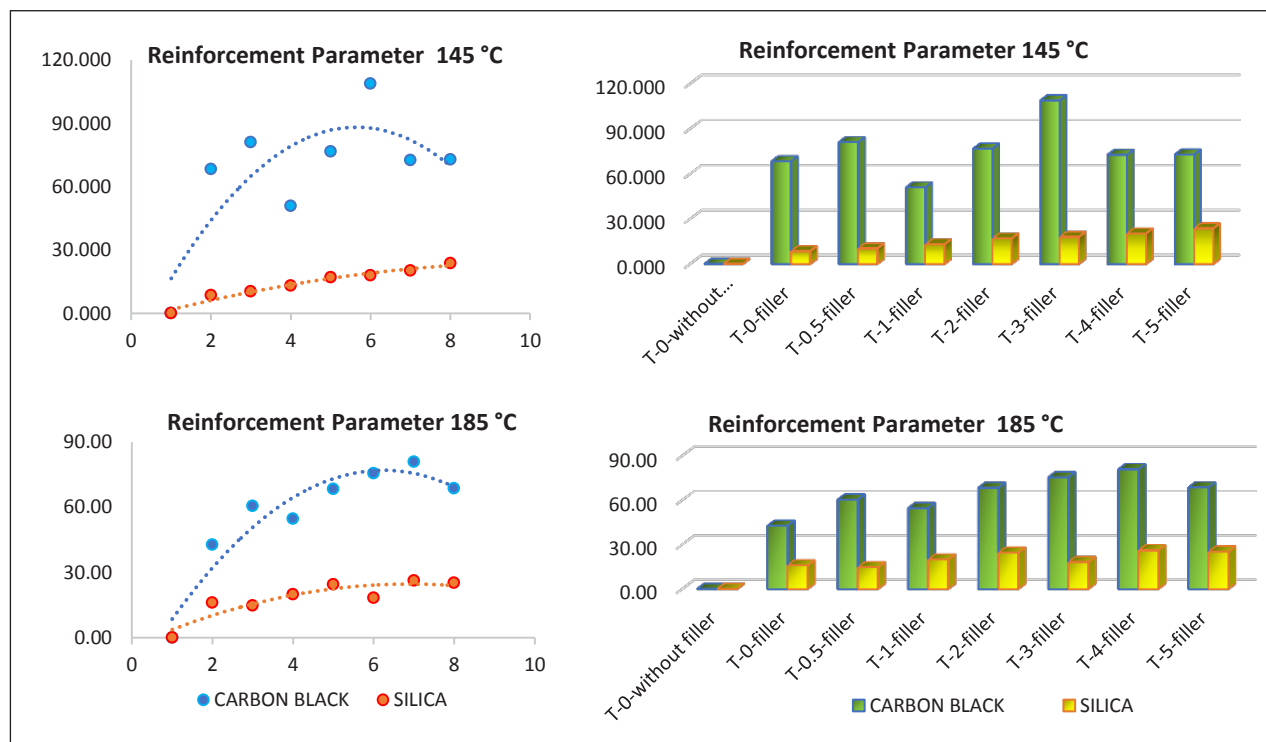
چگالی پیوندهای عرضی برحسب مول بر سانتی‌متر مکعب از طریق تورم ترکیبات ولکانش در تولون طبق استاندارد ASTM D471 و با استفاده از معادله فلوری-ره‌نر ارزیابی شد.

در هر دو دمای تست در دستگاه رئومتر ۱۴۵ °C و ۱۸۵ °C، CRI به‌طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. افزایش دما منجر به افزایش سرعت جنبشی مولکول‌ها و تسریع واکنش‌های شیمیایی ولکانش (پخت) می‌شود. و طبق قانون آرنیوس، واکنش‌های تشکیل پیوندهای عرضی سولفوری با افزایش دما به‌طور نمایی تسریع می‌شوند. بنابراین زمان شروع پخت (T_{s_2}) کوتاه‌تر می‌شود و زمان رسیدن به t_{90} نیز کاهش می‌یابد. در نتیجه، اختلاف $t_{90} - T_{s_2}$ کوچک‌تر شده و CRI بزرگ‌تر می‌شود. هم‌چنین لازم به ذکر است تأثیر افزایش سرعت با افزایش دما در کامپاندهای سیلیکایی به‌مراتب بیشتر است. TESPT حاوی گروه‌های سولفوری (تراسولفید) است که در طی ولکانیزاسیون می‌توانند به‌عنوان منبع گوگرد عمل کنند و در تشکیل پیوندهای عرضی سولفوری شرکت کنند. هم‌چنین، TESPT با کاهش فعالیت سیلیکا (که به‌طور طبیعی با جذب شتاب‌دهنده‌ها و گوگرد، ولکانیزاسیون را کند می‌کند)، از تأخیر پخت جلوگیری می‌کند. بهبود پراکندگی سیلیکا نیز باعث کاهش سطح جذب شتاب‌دهنده‌ها می‌شود و ولکانیزاسیون کارآمدتر انجام می‌شود. درحالی‌که کربن بلک به‌طور ذاتی تأثیر کمی بر سینتیک ولکانیزاسیون دارد و معمولاً با شتاب‌دهنده‌ها تداخل نمی‌کند. TESPT در این سیستم هیچ نقش جفت‌کنندگی مؤثری ندارد. گروه‌های سولفوری TESPT ممکن است در سیستم ولکانیزاسیون رقابت نامناسبی با گوگرد آزاد یا شتاب‌دهنده‌ها ایجاد کنند یا منجر به تشکیل پیوندهای ناپایدار شوند. در برخی موارد، TESPT ممکن است فعالیت شتاب‌دهنده‌ها را کاهش دهد یا زمان پخت را طولانی‌تر کند.

ویژگی برهم‌کنش پرکننده - پرکننده و پرکننده - لاستیک:

پارامتر Reinforcement به‌عنوان شاخصی از تقویت شبکه عرضی در فرایند ولکانش استفاده می‌شود. هرچه این اختلاف بزرگ‌تر باشد، نشان‌دهنده تشکیل شبکه عرضی قوی‌تر و افزایش خواص مکانیکی (مانند مقاومت کششی، سفتی و انعطاف‌پذیری) است.

که در آن $S'_{max} - S'_{min}$ اختلاف گشتاور کامپاند با پرکننده است و $S^0_{max} - S^0_{min}$ اختلاف گشتاور کامپاند بدون پرکننده است. mf و mp به‌ترتیب مربوط به کسر جرمی پرکننده و پلیمر هستند. پارامتر تقویت، αF ، یک ویژگی خاص پرکننده

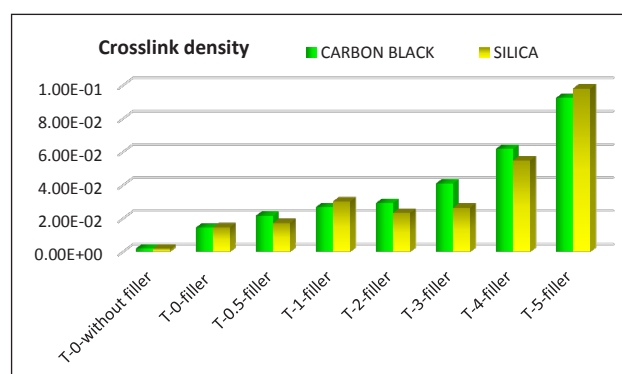


شکل ۲- بررسی پارامتر Reinforcement در دماهای مختلف و پرکننده‌های سیلیکا و کربن بلک (A) ۱۴۵ °C و (B) ۱۸۵ °C

چگالی پیوند عرضی افزایش می‌یابد. چگالی پیوندهای عرضی ممکن است بدون بهبود انتقال تنش افزایش یابد، که منجر به شکنندگی نسبی می‌شود. از طرفی استفاده از عوامل ضد برگشت‌پذیری مانند TESPT را می‌توان به ترکیب لاستیک اضافه کرد تا مقاومت آن در برابر برگشت‌پذیری افزایش یابد. و تأثیر خوبی در لاستیک دارد.

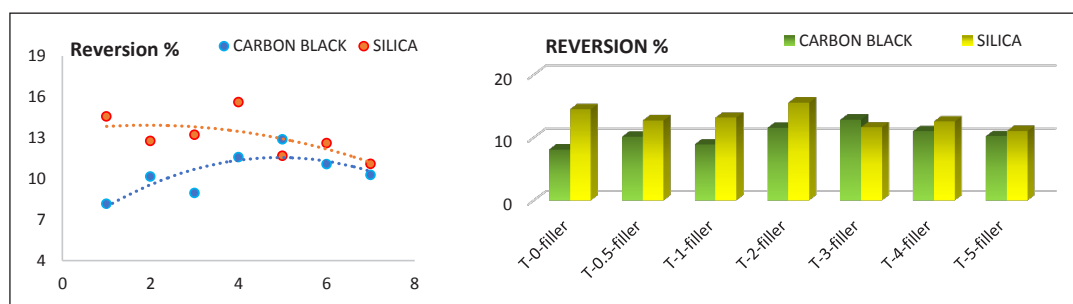
همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده، در مورد کامپاندهای سیلیکایی، روند مقاومت به برگشت‌پذیری کاهش می‌یابد. و در مورد کامپاندهای کربنی روند با ابتدا صعودی و سپس شیب بسیار ملایمی نزولی است.

به‌طور مؤثری خواص مکانیکی کامپاندهای سیلیکایی را از طریق بهبود پراکندگی پرکننده، ایجاد پیوندهای شیمیایی پرکننده-پلیمر و افزایش چگالی پیوندهای عرضی بهبود می‌بخشد. اما در سیستم‌های کربن بلک، به‌دلیل سازگاری ذاتی پرکننده با ماتریس، نقش مثبتی ندارد و ممکن است حتی عملکرد را کاهش دهد. بنابراین، استفاده از TESPT باید متناسب با نوع پرکننده و هدف فرمولاسیون (مثلاً کاهش مقاومت غلظتی در تایرهای سبز) باشد [۴].



شکل ۳- چگالی پیوند عرضی با پرکننده‌های کربن بلک و سیلیکا

تأثیر افزایش مقدار TESPT مشابه افزایش غلظت پیوندهای عرضی است. که به‌روشنی در مورد کربن که نشان می‌دهد که با افزایش مقدار TESPT میزان



شکل ۴- نمودار REVERSION کامپاندهای سیلیکایی و کربنی در دمای ۱۸۵ °C

مراجع

- [1] Shibulal G. S., Jang J., Yu H. C., Huh Y. I., Nah C.: Journal of Polymer Research, 23, 237/1-237/12 (2016).
- [2] Flory P. J., Rehner J.: Journal of Chemical Physics, 11, 512-520 (1943).
- [3] Tanasi P., Santana M. H., Gonzalez J. C., Verdejo R., Lopez-Manchado M. A.: Thermo-reversible crosslinked natural rubber: Polymer, 175, 15-24(2019).
- [4] Polgar L. M., van Duin M., Broekhuis A. A., Picchioni F.: The next step toward recycling of rubber products Macromolecules, 48, 7096-7105 (2015).